

COMBINATION OF ACTIVE SUBSTANCES FOR INHIBITING OR REGULATING NITRIFICATION

Publication number: DE4405392 (C1)

Publication date: 1995-10-19

Inventor(s): GRABARSE MARGIT [DE]; LANG SIEGHARD [DE]; MICHEL HANS-JUERGEN [DE]; WOZNIAK HARTMUT [DE]

Applicant(s): PIESTERITZ STICKSTOFF [DE]

Classification:




- international: C05C13/00; C05G3/08; C05C13/00; C05G3/00; (IPC1-7): C05C13/00

- European: C05G3/08

Application number: DE19944405392 19940221


Priority number(s): DE19944405392 19940221

Also published as:

 WO9522515 (A1)
 US5951736 (A)
 SK103996 (A3)
 SK103996 (A3)
 SK282771 (B6)

more >>

Cited documents:

 DD227957 (A1)

Abstract not available for DE 4405392 (C1)

Abstract of corresponding document: **WO 9522515 (A1)**

Nitrification inhibitors are characterised in that they contain as active substances 1H-1,2,4-triazole or substituted 1H-1,2,4-triazole, its salts or metallic complexes, and at least another compound such as a substituted pyrazole, its salts or metallic complexes, dicyanodiamide, guanythiourea, thiourea, ammonium thiosulfate, ammonium thiocyanate. These agents have considerable synergistic effects and, compared with the individual compounds, are more effective and economic, and they may be used in reduced amounts.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 44 05 392.4-41
22 Anmeldetag: 21. 2. 94
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19. 10. 95

DE 44 05 392 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 06886
Lutherstadt Wittenberg, DE

72 Erfinder:

Grabarse, Margit, Dr., 04687 Seelingstädt, DE; Lang,
Sieghard, Dr., 04451 Cunnersdorf, DE; Michel,
Hans-Jürgen, Dr., 04107 Leipzig, DE; Wozniak,
Hartmut, Dr., 04451 Cunnersdorf, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DD 2 27 957 A1

54 Wirkstoffkombinationen zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation

- 57 Es werden nitrifikationshemmende Mittel beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Wirkstoffkomponenten 1H-1,2,4-Triazol oder ein substituiertes 1H-1,2,4-Triazol bzw. deren Salze oder Metallkomplexe und mindestens eine weitere Verbindung wie ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze oder Metallkomplexe, Dicyandiamid, Guanylt-hioharnstoff, Thioharnstoff, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumrhodanid enthalten.
Diese erfindungsgemäßen Mittel weisen gegenüber den Einzelverbindungen erhebliche synergistische Effekte auf und sind somit hinsichtlich ihrer erhöhten Wirksamkeit, der reduzierten Aufwandmenge und ihrer Ökonomie vorteilhafter.

DE 44 05 392 C 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Kombinationen, bestehend aus zwei oder mehr Wirkstoffen, zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden.

Reduzierter Stickstoff, wie Ammonium- oder Amidstickstoff, unterliegt im Boden in relativ kurzer Zeit der mikrobiellen Umwandlung über die Zwischenstufe Nitritstickstoff zu Nitratstickstoff. Dieser Nitrifikationsprozeß wird maßgeblich von der Temperatur, der Bodenfeuchtigkeit, dem pH-Wert und der mikrobiellen Aktivität des Bodens beeinflusst. Von Nachteil ist in diesem Zusammenhang, daß im Gegensatz zum Ammoniumstickstoff der Nitratstickstoff nicht durch Sorptionsträger des Bodens sorbiert wird und demzufolge durch Niederschläge mit dem Oberflächenwasser ausgetragen oder aber in tiefere, nicht mehr der Pflanze zugängliche Bodenschichten bis hin ins Grundwasser verlagert wird. Diese Auswaschungsverluste können bei ungünstigen Witterungs- und Bodenverhältnissen Dimensionen von über 20% des im Boden verfügbaren reduzierten Stickstoffs annehmen. Hinzu kommen noch Denitrifikationsverluste, die unter anaeroben Bedingungen durch eine Reduktion des durch Nitrifikation gebildeten Nitratstickstoffs zu gasförmigen Verbindungen dieser proportional verlaufen und unter ungünstigen Bedingungen auch ähnliche Größenordnungen erreichen können.

Durch eine Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation mittels geeigneter chemischer Substanzen kann die Ausnutzung des Düngemittelstickstoffs durch die Pflanze erheblich verbessert werden. Andererseits bietet eine derartige Lösung den zusätzlichen Vorteil, daß es dadurch zu einer Reduzierung der Nitratbelastung des Grund- und Oberflächenwassers kommt, aber auch einer Anreicherung von Nitrat in Kulturpflanzenbeständen, speziell Futterkulturen entgegengewirkt wird.

Bekannt sind u. a. Wirkstoffkombinationen, bestehend aus Einschmelzungen von 4-Amino-1,2,4-triazol, Biuret, Dicyandiamid in Harnstoff/Thioharnstoff- sowie Harnstoff/Cyanoguanidinmischungen (DD 2 27 957).

Nachteile für die Erzielung einer den praktischen Erfordernissen entsprechenden Nitrifikationshemmung der im DD-Patent 2 27 957 beschriebenen Mittel ergeben sich aus der zum Teil zu geringen Wirksamkeit und den daraus resultierenden hohen Aufwandmengen sowie der Tatsache, daß während des Schmelzprozesses chemische Reaktionen induziert werden können, die gleichfalls einer sicheren und problemlosen Anwendung negativ gegenüberstehen.

Dadurch bedingt treten teilweise Phytotoxizitätserscheinungen an Kulturpflanzenbeständen auf. Andererseits induzieren zu hohe Aufwandmengen nicht selten Rückstandsprobleme, vorzugsweise in Kulturen mit kurzer Vegetationszeit.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Wirkstoffkombinationen zu finden, die eine erhöhte nitrifikationshemmende Wirkung aufweisen und damit eine Reduzierung der Aufwandmenge ermöglichen und phytotoxisch unbedenklich sind.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden Wirkstoffkombinationen eingesetzt werden, die als Wirkstoffkomponenten, 1H-1,2,4-Triazol bzw. deren Salze oder Metallkomplexe sowie ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze oder Metallkomplexe, Dicyandiamid, Guanylthioharnstoff, Thioharnstoff, Ammoniumrhodanid und/oder Ammoniumthiosulfat enthalten, wobei das Mischungsverhältnis der resultierenden Zweierkombinationen zwischen 0,5 : 99,5 und 99,5 : 0,5 liegt und im Falle von Kombinationen mit mehr als zwei Wirkstoffkomponenten beliebig sein kann.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen entfalten bei der Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation in Kulturböden deutliche synergistische Effekte und rufen dadurch gegenüber den Einzelverbindungen einen Wirkungsanstieg hervor. Sie weisen den Vorteil auf, daß sie über eine erhöhte Langzeitwirkung verfügen, damit den Nitrifikationsprozeß über einen längeren Zeitraum hemmen, somit zu einer gesicherten Ausnutzung des ausgebrachten Düngemittelstickstoffs beitragen und diese verbesserte Wirkung sogar noch mit reduzierten Aufwandmengen bewerkstelligen. Damit verbunden ist eine Steigerung der Biomasseproduktion bei Kulturpflanzen zu beobachten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können im Gemisch mit flüssigen oder festen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Amid- und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, angewendet werden.

Die Wirkstoffkombinationen werden dabei vorzugsweise mit Aufwandmengen von 0,5 bis 20 kg/ha ausgebracht.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erklärung der Erfindung, ohne diese einzuschränken. Während in Tabelle 1 eine Auswahl der in die Untersuchungen einbezogenen 1H-1,2,4-Triazole, deren Salze und Metallkomplexe als Basiskombinationspartner getroffen wurde, sind in Tabelle 2 einige der zu den Triazolen eingesetzten Mischungspartner zusammengestellt.

Tabelle 1

Symbol	Bezeichnung/Formel
Tr	1H-1,2,4-Triazol
Tr x HCl	1H-1,2,4-Triazol x HCl
HMT	1-Hydroxymethyl-1,2,4-triazol x HCl
Na-Tr	1-Natrium-1,2,4-triazolat
Fe-Tr	[Fe(Tr) ₆]Cl ₃
GTr	1-Guanyl-1,2,4-triazol x HCl
CTS	[Cu(Tr) ₂]SO ₄ x 2H ₂ O
MT	[Mn(Tr) ₄]Cl ₂

Tabelle 2

Symbol	Bezeichnung/Formel	
GTH	Guanylharnstoff	5
TH	Thioharnstoff	
AR	Ammoniumrhodanid	
DCD	Dicyandiamid	
ATS	Ammoniumthiosulfat	
MP	3-Methylpyrazol	10
CMP	1-Carbamoyl-3-methylpyrazol	
GMP	1-Guanyl-3-methylpyrazol \times HCl	
Mg-MP	Magnesium-3-methylpyrazolat	
Zn-MP	$[\text{Zn}(\text{MP})_2]\text{SO}_4$	15
GZC	$(\text{GMPH})_2[\text{ZnCl}_4]$	
GM	$\text{Mg}(\text{GMP})_2(\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O})$	

Die Kombinationswirkung aller nachfolgend aufgeführten Beispiele wurde einheitlich nach der gleichen Methodik bestimmt. 20

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Kombinationen wurden in den den nachfolgenden Tabellen zu entnehmenden substanz- bzw. kombinationsspezifischen Konzentrationsreihen (Angabe in ppm, bezogen auf Bodenmasse) gemeinsam mit Harnstoff als N-Quelle einem schwarzerdeähnlichen sandigen Lehm Boden zugesetzt, auf 50% der maximalen Wasserkapazität gebracht und innig vermischt. Die Höhe der N-Gabe betrug 10 mg N/100 g Boden. Die so präparierten Bodenproben wurden in Plasteflaschen gefüllt, verschlossen, bei 20°C inkubiert und der zeitliche Verlauf der Nitratbildung sowie die Ammoniumstickstoffabnahme verfolgt. 25

Die prozentuale Hemmung errechnet sich dabei nach folgender Formel: 30

$$\text{Hemmung in \%} = \frac{K - W}{K - B} \times 100 \quad 35$$

K = Nitratgehalt der Bodenprobe mit N-Dünger ohne Wirkstoff

W = Nitratgehalt der Bodenprobe mit N-Dünger und Wirkstoff

B = Nitratgehalt der Bodenprobe ohne N-Dünger und ohne Wirkstoff 40

Über die prozentuale Hemmung in Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf der Nitrifikationsdynamik wird mittels nichtlinearer Regression der t_{50} -Wert als Wirkungskriterium ermittelt, der den Zeitpunkt in Tagen ausgedrückt widerspiegelt, an dem die Hemmwirkung nur noch 50% beträgt. 45

Die so ermittelten t_{50} -Werte wurden einer Logit-Probit-Transformation (Linearisierung der Dosis-Wirkungskurve) unterzogen, um die Kombinationswirkung nach dem Unabhängigkeitsmodell von Groeger u. a. (Pharmazie 36 (1981), S. 81—87), das eine Verallgemeinerung der Ansätze von Gowing (Weeds 8 (1960), S. 379—391) bzw. Colby (Weeds 15 (1967), S. 20—22) verkörpert, berechnen zu können. Danach wird die Kombinationswirkung als synergistisch bezeichnet, wenn sie besser als die aus den Einzelwirkungen der betreffenden Mischungspartner resultierende Wirkung bzw. wenn die für eine vorgegebene Wirkung benötigte Dosis geringer als die berechnete ist. 50

Beispiel 1

Kombination 1H-1,2,4-Triazol/DCD 55

Nach der oben beschriebenen Versuchsmethodik wurden für Triazol (Tr) und DCD sowie deren Kombinationen die t_{50} -Werte ermittelt und verrechnet. 60

65

Tabelle 3a

t₅₀-Werte des 1H-1,2,4-Triazols, des DCD und deren Kombinationen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

1H-1,2,4-Triazol (ppm)	DCD (ppm)	Mischungs- verhältnis Triazol:DCD	t ₅₀ -Werte (Tage)
0,096 0,227 0,545 0,909 1,25 2,0 3,0 5,0			5,5 14,0 30,0 41,5 46,0 50,0 52,3 57,0
	1,25 2,0 3,0 3,846 5,0 5,882 8,333 9,091 10,0		10,0 14,3 17,6 19,7 22,0 23,6 27,3 28,4 29,6
5,0 3,0 2,0 1,25	5,0 3,0 2,0 1,25	50 : 50	73,8 58,2 57,1 52,5
1,667 1,0 0,667 0,417	8,333 5,0 3,333 2,083	17 : 83	106,6 71,5 53,7 37,1
0,909 0,545 0,364 0,227	9,091 5,445 3,636 2,273	9 : 91	111,8 69,4 45,5 28,7
0,25 0,156	3,75 2,344	6 : 94	37,3 23,9
0,19 0,119	3,81 2,38	5 : 95	32,1 22,2
0,385 0,231 0,154 0,096	9,615 5,769 3,846 2,404	4 : 96	73,5 41,5 29,6 21,3
0,196 0,118	9,804 5,882	2 : 98	48,1 31,2

Tabelle 3b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Tr : DCD	Konzentration der Kombi- nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesserung	Dosisein- sparung (%)
50 : 50	10	74	82	- 8	-53
	6	58	72	-14	-68
	4	57	61	- 4	-17
	2,5	52	48	4	14
17 : 83	10	100	64	36	-
	6	71	50	21	55
	4	54	39	14	42
	2,5	37	29	8	31
9 : 91	10	100	53	47	-
	6	69	40	29	69
	4	45	31	14	47
	2,5	29	23	6	29
6 : 94	4	47	37	10	36
	2,5	30	28	2	12
5 : 95	4	40	34	6	25
	2,5	28	26	2	11
4 : 96	10	92	52	40	-
	6	52	61	9	40
	4	37	33	4	21
	2,5	27	25	2	11
2 : 98	10	60	46	14	48
	6	39	36	3	17

Beispiel 2

Kombination 1H-1,2,4-Triazol/GTH

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 4a

t₅₀-Werte der Einzelverbindungen und der einzelnen Kombinationen von Triazol mit Guanylharnstoff (GTH)

1H-1,2,4-Triazol (ppm)	GTH (ppm)	Mischungs- verhältnis Triazol:GTH	t ₅₀ -Werte (Tage)
0,096 0,227 0,545 0,909 1,25 2,0 3,0 5,0			5,5 14,0 30,0 41,5 46,0 50,0 52,3 57,0
	2,0 4,0 6,0 8,0 10,0 12,0		1,0 9,3 18,4 28,0 37,4 47,2
5,0 2,5 1,25	5,0 2,5 1,25	50 : 50	63,4 53,8 40,3
0,909 0,545 0,227	9,091 5,445 2,273	9 : 91	81,8 70,3 19,2
0,385 0,231 0,154	9,615 5,769 3,846	4 : 96	60,5 35,4 25,1
0,196 0,118	9,804 5,882	2 : 98	49,4 28,9

Tabelle 4b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Tr : GTH	Konzentration der Kombi- nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesser- ung	Dosisein- sparung (%)
50 : 50	10	95	95	0	- 4
	5	81	86	- 6	-29
	2,5	68	68	0	1
9 : 91	10	100	74	26	89
	6	100	53	47	93
	2,5	29	21	8	23
4 : 96	10	91	59	32	62
	6	54	38	16	32
	4	38	24	14	34
2 : 98	10	74	51	23	44
	6	43	32	11	27

Beispiel 3

Kombination 1H-1,2,4-Triazol/Thioharnstoff

5

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 5a

10 t_{50} -Werte der Einzelverbindungen und der einzelnen Kombinationen von Triazol mit Thioharnstoff (TH)

1H-1,2,4-Triazol (ppm)	TH (ppm)	Mischungs- verhältnis Triazol:TH	t_{50} -Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 1,0 2,0 3,0 5,0			5,8 14,3 29,0 42,1 49,1 51,9 56,2
	2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		6,5 8,5 10,5 12,6 17,3
3,0 2,0	3,0 2,0	50 : 50	58,2 54,8
0,909 0,545 0,227	9,091 5,445 2,273	9 : 91	49,9 42,2 27,1
0,385 0,154 0,096	9,615 3,846 2,404	4 : 96	37,1 24,7 14,9
0,196 0,118	9,804 5,882	2 : 98	26,4 18,0

Tabelle 5b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Tr : TH	Konzentration der Kombi- nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesserung	Dosisein- sparung (%)
50 : 50	6	87	80	7	40
	4	82	72	10	42
9 : 91	10	75	63	12	39
	6	63	49	14	41
	2,5	40	28	12	42
4 : 96	10	55	48	8	24
	4	37	26	11	40
	2,5	22	18	5	25
2 : 98	10	40	38	1	5
	6	27	27	0	2

Beispiel 4

Kombination 1H-1,2,4-Triazol/Ammoniumrhodanid

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 6a

t₅₀-Werte der Einzelverbindungen und der einzelnen Kombinationen von Triazol mit Ammoniumrhodanid (AR)

1H-1,2,4-Triazol (ppm)	AR (ppm)	Mischungs- verhältnis Triazol:AR	t ₅₀ -Werte (Tage)
0,096 0,227 0,545 0,909 1,25 2,0 3,0 5,0			5,5 14,0 30,0 41,5 46,0 50,0 52,3 57,0
	2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		3,1 6,3 8,5 9,3 11,9
3,0 2,0 1,25	3,0 2,0 1,25	50 : 50	56,9 52,5 46,3
0,545 0,364 0,227	5,445 3,636 2,273	9 : 91	61,6 40,8 35,1
0,19 0,119	3,81 2,38	5 : 95	33,7 25,7
0,196 0,118	9,804 5,882	2 : 98	29,1 22,4

Tabelle 6b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Tr : AR	Konzentration der Kombi- nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesse- rung	Dosisein- sparung (%)
50 : 50	6	57	57	0	- 2
	4	52	49	3	15
	2,5	46	39	7	29
9 : 91	6	62	30	32	79
	4	41	24	17	62
	2,5	35	17	18	68
5 : 95	4	34	18	16	66
	2,5	26	12	14	66
2 : 98	10	29	22	7	36
	6	22	16	6	41

Beispiel 5

Kombination 1-Hydroxymethyl-1,2,4-triazol x HCl/GTH

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 7a

t₅₀-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

HMT (ppm)	GTH (ppm)	Mischungs- verhältnis HMT:GTH	t ₅₀ -Werte (Tage)
0,25 0,5 0,75 1,0 2,0 5,0 7,5			14,8 22,9 29,7 37,4 44,1 50,0 57,1
	1,0 2,0 4,0 8,0 10,0		1,1 3,4 10,2 29,1 38,2
5,0 2,5 1,25	1,0 0,5 0,25	83 : 17	53,1 44,2 38,7
3,0 1,5	3,0 1,5	50 : 50	52,1 43,1
1,0 0,5	5,0 2,5	17 : 83	56,9 29,1
0,545 0,273	5,455 2,727	9 : 91	64,9 28,3
0,286 0,143	5,714 2,857	5 : 95	61,7 23,9
0,118	5,882	2 : 98	39,4

Tabelle 7b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis HMT : GTH	Konzentration der Kombi- nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesserung	Dosisein- sparung (%)
83 : 17	6	80	87	- 7	-50
	3	66	73	- 7	-32
	2,5	58	54	4	11
50 : 50	6	78	80	- 2	-10
	3	65	62	3	8
17 : 83	6	85	59	26	59
	3	44	36	8	21
9 : 91	6	97	47	50	88
	3	42	26	16	42
5 : 95	6	92	38	56	85
	3	36	20	16	47
2 : 98	6	59	31	28	59

Beispiel 6

Kombination 1-Natrium-1,2,4-triazolat/DCD

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 8a

t₅₀-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

Na-Tr (ppm)	DCD (ppm)	Mischungs- verhältnis Na-Tr:DCD	t ₅₀ -Werte (Tage)
0,25 0,5 0,75 1,0 1,5 2,0 5,0			9,7 21,4 26,1 31,9 33,7 38,4 41,8
	1,0 2,0 4,0 6,0 10,0		12,4 22,1 26,1 29,6 38,1
5,0 2,5	1,0 0,5	83 : 17	52,1 46,7
3,0 1,5	3,0 1,5	50 : 50	60,1 51,9
1,0 0,5	5,0 2,5	17 : 83	73,2 51,4
0,545 0,273	5,455 2,727	9 : 91	64,2 42,9
0,231 0,115	5,769 2,885	4 : 96	47,9 35,1

Tabelle 8b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Na-Tr : DCD	Konzentration der Kombi- nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesserung	Dosisein- sparung (%)
83 : 17	6 3	78 70	79 65	- 1 5	- 5 20
50 : 50	6 3	90 78	77 61	13 17	55 51
17 : 83	6 3	100 77	68 50	32 27	- 66
9 : 91	6 3	96 64	63 45	33 19	- 53
4 : 96	6 3	72 53	57 40	15 13	47 41

Beispiel 7

1H-1,2,4-Triazol/MP

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 9a

t₅₀-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

Tr (ppm)	MP (ppm)	Mischungs- verhältnis Tr : MP	t ₅₀ -Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 0,75 1,0 1,5 3,0			5,3 14,9 27,8 36,8 41,9 48,7 56,9
	0,1 0,25 0,5 0,656 1,0 2,0		9,1 24,5 43,6 46,3 48,7 52,3
1,0 0,5	1,0 0,5	50 : 50	95,6 72,7
1,818 0,909	0,182 0,091	91 : 9	69,8 51,7
1,923 0,962	0,077 0,038	96 : 4	59,8 42,8
0,077 0,038	1,923 0,962	4 : 96	61,0 52,4

Tabelle 9b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Tr : MP	Konzentration der Kombi- nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesserung	Dosisein- sparung (%)
50 : 50	2	100	90	10	86
	1	100	74	26	93
91 : 9	2	100	83	17	88
	1	77	64	13	36
96 : 4	2	90	81	9	40
	1	64	63	1	5
4 : 96	2	91	88	3	27
	1	79	74	5	18

Beispiel 8

Kombination Kupfertriazolkomplex/1-Guanyl-3-methylpyrazoliumzinkatkomplex

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 10a

t₅₀-Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

CTS (ppm)	GZC (ppm)	Mischungs- verhältnis CTS : GZC	t ₅₀ -Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 1,2 1,8 2,5			1,9 4,9 11,6 27,0 36,1 43,1
	0,25 0,5 0,75 1,5 3,0		9,5 19,1 26,8 43,3 59,1
1,0 0,5 0,25	1,0 0,5 0,25	50 : 50	77,2 53,6 21,9
1,818 0,909	0,182 0,091	91 : 9	45,9 27,8
0,182 0,091	1,818 0,909	9 : 91	53,6 30,0

Tabelle 10b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis CTS : GZC	Konzentration der Kombi- nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesserung	Dosisein- sparung (%)
50 : 50	2	100	72	28	84
	1	80	42	38	61
	0,5	33	19	14	37
91 : 9	2	69	64	5	14
	1	42	36	6	13
9 : 91	2	80	74	5	16
	1	45	51	- 5	-15

Beispiel 9

Kombination 1H-1,2,4-Triazol/Dicyandiamid/Ammoniumrhodanid

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

5

Tabelle 11a

 t_{50} -Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

10

Tr (ppm)	DCD (ppm)	AR (ppm)	Mischungsverhältnis Tr : DCD : AR	t_{50} -Werte (Tage)
0,096 0,227 0,545 0,909 1,25 2,0 3,0 5,0				5,5 13,8 30,2 41,5 46,0 50,1 52,3 57,0
	1,25 2,0 3,0 3,846 5,0 5,882 8,333 10,0			10,1 14,3 17,6 19,7 22,1 23,6 27,4 29,6
		2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		2,8 6,3 8,5 9,3 11,9
0,833 0,5	4,167 2,5	0,833 0,5	14,3 : 71,4 : 14,3	67,1 52,4
0,385 0,231	3,846 2,308	0,769 0,462	7,7 : 76,9 : 15,4	58,9 37,7
0,192 0,115	3,846 2,308	0,962 0,575	3,8 : 77 : 19,2	45,7 34,7

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 11b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Tr : DCD : AR	Konzentration der Kombi- nation (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesserung	Dosisein- sparung (%)
14,3:71,4:14,3	5,83 3,5	100 79	67 53	33 26	- 61
7,7:76,9:15,4	5,0 3,0	89 57	53 39	36 18	75 46
3,8:77:19,2	5,0 3,0	69 52	44 31	25 21	56 54

Beispiel 10

Kombination 1H-1,2,4-Triazolhydrochlorid/Guanylthioharnstoff/Thioharnstoff

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 12a

 t_{50} -Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

TrxHCl (ppm)	GTH (ppm)	TH (ppm)	Mischungsverhältnis TrxHCl : GTH : TH	t_{50} -Werte (Tage)
0,15 0,3 0,75 1,5 3,0 4,5				5,0 11,5 28,4 41,3 48,9 52,1
	2,0 4,0 8,0 10,0 16,0			1,9 9,5 28,1 37,0 60,1
		2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		6,3 8,7 10,9 13,0 18,1
0,115 0,231	2,308 4,615	0,577 1,155	3,8 : 77 : 19,2	17,9 44,8
0,115 0,231	1,422 2,885	1,422 2,885	3,8 : 48,1 : 48,1	11,9 37,9
0,231	1,155	4,615	3,8 : 19,2 : 77	27,8
0,5	2,0	0,5	17 : 66 : 17	53,1
0,5	1,25	1,25	16,6 : 41,7 : 41,7	39,9
0,188 0,375	1,875 3,75	0,937 1,875	6,3 : 62,5 : 31,2	21,3 47,1

Tabelle 12b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis TrxHCl:GTH:TH	Konzen- tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesse- rung	Dosisein- sparung (%)
3,8:77:19,2	3,0 6,0	27 67	16 35	11 32	36 57
3,8:48,1:48,1	3,0 6,0	19 57	12 30	7 27	28 51
3,8:19,2:77	6,0	42	25	17	40
17:66:17	3,0	81	33	48	74
16,6:41,7:41,7	3,0	60	30	30	55
6,3:62,5:31,2	3,0 6,0	33 71	17 38	16 33	43 56

Beispiel 11

Kombination 1-Guanyl-1,2,4-triazol x HCl/DCD/Thioharnstoff

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 13a

 t_{50} -Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

GTr (ppm)	DCD (ppm)	TH (ppm)	Mischungsverhältnis GTr : DCD : TH	t_{50} -Werte (Tage)
1,4 2,14 4,3 8,5 10,0				27,5 37,5 47,3 49,2 55,2
	1,0 2,0 3,0 5,0 8,0 10,0			8,9 14,2 17,1 22,3 26,8 30,1
		2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		6,3 8,7 10,9 13,0 18,1
0,192 0,308	3,840 6,160	0,968 1,54	3,8 : 76,8 : 19,4	43,8 61,7
0,192 0,308	2,404 3,846	2,404 3,846	3,8 : 48,1 : 48,1	37,4 57,8
0,192 0,308	0,968 1,540	3,840 6,160	3,8 : 19,4 : 76,8	27,9 32,7

Tabelle 13b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis GTr:DCD:TH	Konzen- tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesse- rung	Dosisein- sparung (%)
3,8:76,8:19,4	5,0	66	48	18	60
	8,0	93	32	61	98
3,8:48,1:48,1	5,0	56	46	10	40
	8,0	87	55	31	84
3,8:19,4:76,8	5,0	42	42	0	- 1
	8,0	49	51	- 2	-10

Beispiel 12

Kombination 1H-1,2,4-Triazol/DCD/Ammoniumthiosulfat

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 14a

 t_{50} -Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

Tr (ppm)	DCD (ppm)	ATS (ppm)	Mischungsverhältnis Tr : DCD : ATS	t_{50} -Werte (Tage)
0,096 0,227 0,545 0,909 1,25 2,0 3,0 5,0				5,5 14,0 30,0 41,5 46,0 50,0 52,3 57,0
	1,25 2,0 3,0 3,846 5,0 5,882 8,333 9,091 10,0			10,0 14,3 17,6 19,7 22,0 23,6 27,3 28,4 29,6
		2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		0 0 0 0 0
0,115	2,308	0,577	4 : 77 : 19	35,7
0,115	1,422	1,422	4 : 48 : 48	27,8
0,115	0,577	2,308	4 : 19 : 77	14,1

Tabelle 14b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Tr:DCD:ATS	Konzen- tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesse- rung	Dosisein- sparung (%)
4 : 77 : 19	3,0	53	35	18	55
4 : 48 : 48	3,0	42	30	12	42
4 : 19 : 77	3,0	21	24	- 3	-20

Beispiel 13

Kombination Eisen-triazol-komplex/DCD/Ammoniumthiosulfat

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

5

Tabelle 15a

 t_{50} -Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

10

Fe-TR (ppm)	DCD (ppm)	ATS (ppm)	Mischungsverhältnis Fe-Tr : DCD : ATS	t_{50} -Werte (Tage)
0,072 0,163 0,39 0,65 0,9 1,44 2,15 4,0 6,0				3,9 10,3 21,2 29,4 33,3 35,7 39,4 42,9 49,9
	0,5 1,0 2,5 5,0 7,5 10,0			4,8 9,3 15,4 22,6 27,3 32,8
		2,0 4,0 6,0 8,0 10,0		0,09 0,09 0,1 0,1 0,1
2,0 1,0	2,0 1,0	2,0 1,0	33,3 : 33,3 : 33,3	54,6 45,8
0,231 0,115	4,615 2,308	1,154 0,577	3,8 : 77 : 19,2	51,2 35,8
0,231 0,115	2,885 1,422	2,885 1,422	3,8 : 48,1 : 48,1	44,9 28,8
0,231 0,115	1,154 0,577	4,615 2,308	3,8 : 19,2 : 77	29,5 16,7
0,545 0,273	4,364 2,182	1,091 0,545	9,1 : 72,7 : 18,2	57,9 39,7

60

65

Tabelle 15b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Fe-Tr:DCD:ATS	Konzen- tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesse- rung	Dosisein- sparung (%)
33,3:33,3:33,3	6,0 3,0	82 68	66 52	16 16	58 55
3,8:77:19,2	6,0 3,0	77 53	46 32	29 21	76 63
3,8:48,1:48,1	6,0 3,0	67 43	40 27	27 16	69 56
3,8:19,2:77	6,0 3,0	44 25	32 21	12 4	44 26
9,1:72,7:18,2	6,0 3,0	87 60	55 39	32 21	81 60

Beispiel 14

Kombination Mangan-triazol-komplex/1-Guanyl-3-methylpyrazol-Magnesium-Komplex/DCD

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 16a

 t_{50} -Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

MT (ppm)	GM (ppm)	DCD (ppm)	Mischungsverhältnis MT : GM : DCD	t_{50} -Werte (Tage)
0,2 0,5 1,0 1,5 2,0 3,0				5,6 15,5 28,4 35,4 42,1 49,7
	0,2 0,6 1,0 1,5 2,0			8,5 25,6 42,9 46,8 48,4
		2,0 4,0 8,0 10,0 16,0		20,7 25,9 31,5 35,4 52,5
1,667 1,0 0,667	1,667 1,0 0,667	1,667 1,0 0,667	33,3 : 33,3 : 33,3	106,9 85,7 61,8
0,417 0,25 0,167	0,417 0,25 0,167	4,166 2,5 1,666	8,3 : 8,3 : 83,4	64,1 44,8 34,1
0,185 0,111	0,185 0,111	4,630 2,778	3,7 : 3,7 : 92,6	60,7 40,1
0,543	0,109	4,348	10,9 : 2,1 : 87	54,6
0,109	0,543	4,348	2,1 : 10,9 : 87	61,4

Tabelle 16b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis MT:GM:DCD	Konzen- tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesse- rung	Dosisein- sparung (%)
33,3:33,3:33,3	5,0	100	89	11	84
	3,0	100	76	24	91
	2,0	93	62	31	68
8,3:8,3:83,4	5,0	96	64	32	73
	3,0	67	45	22	44
	2,0	51	31	20	44
3,7:3,7:92,6	5,0	91	54	37	73
	3,0	60	37	23	50
10,9:2,1:87	5,0	82	59	23	52
2,1:10,9:87	5,0	92	63	29	67

Beispiel 15

Kombination 1H-1,2,4-Triazol/MP/GTH

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 17a

 t_{50} -Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

Tr (ppm)	MP (ppm)	GTH (ppm)	Mischungsverhältnis Tr : MP : GTH	t_{50} -Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 0,75 1,0 1,5 3,0				5,8 14,3 29,0 42,1 49,1 51,9 56,2
	0,1 0,25 0,5 0,656 1,0 2,0			9,1 24,5 43,6 46,3 48,7 52,3
		2,0 4,0 6,0 8,0 10,0 12,0		1,0 9,3 18,4 28,0 37,4 47,2
1,667 1,0	1,667 1,0	1,667 1,0	33,3 : 33,3 : 33,3	112,1 105,7
0,227 0,136	0,227 0,136	4,546 2,727	4,5 : 4,5 : 91	73,4 47,8
0,119 0,071	0,119 0,071	4,762 2,857	2,4 : 2,4 : 95,2	44,9 29,3

Tabelle 17b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungs- verhältnis Tr:MP:GTH	Konzen- tration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesserung	Dosisein- sparung (%)
33,3:33,3:33,3	5,0	100	98	2	65
	3,0	100	92	8	69
4,5:4,5:91	5,0	100	56	44	91
	3,0	72	35	37	59
2,4:2,4:95,2	5,0	67	40	27	48
	3,0	44	23	21	46

Beispiel 16

Kombination 1H-1,2,4-Triazol/MP/DCD

Testmethodik und EDV-gestützte Auswertung analog Beispiel 1

Tabelle 18a

 t_{50} -Werte der Einzelverbindungen sowie deren Kombinationen

Tr (ppm)	MP (ppm)	DCD (ppm)	Mischungsverhältnis Tr : MP : DCD	t_{50} -Werte (Tage)
0,1 0,25 0,5 0,75 1,0 1,5 3,0				5,2 13,4 28,1 40,7 46,9 49,8 52,1
	0,1 0,25 0,5 0,656 1,0 2,0			7,6 19,4 35,7 40,1 46,1 49,7
		0,5 1,0 2,5 5,0 10,0 13,0		4,1 9,1 14,2 22,3 30,7 41,8
1,667 1,0	1,667 1,0	1,667 1,0	33,3 : 33,3 : 33,3	112,9 102,3
0,227 0,136	0,227 0,136	4,546 2,727	4,5 : 4,5 : 91	79,4 52,9
0,119 0,071	0,119 0,071	4,762 2,857	2,4 : 2,4 : 95,2	57,1 41,8

Tabelle 18b

Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung, berechnet nach dem Unabhängigkeitsmodell (UAM)

Mischungsverhältnis Tr:MP:DCD	Konzentration der Kombination (ppm)	Wirkung im Versuch	Wirkung nach UAM	Wirkungs- verbesserung	Dosisein- sparung (%)
33,3:33,3:33,3	5,0	100	95	5	82
	3,0	100	88	12	89
4,5:4,5:91	5,0	100	64	36	94
	3,0	79	47	32	63
2,4:2,4:95,2	5,0	86	54	32	66
	3,0	63	38	25	54

Patentansprüche

1. Wirkstoffkombinationen zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wirkstoffkomponenten 1H-1,2,4-Triazol oder ein substituiertes 1H-1,2,4-Triazol bzw. deren Salze oder Metallkomplexe sowie ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze oder Metallkomplexe, Dicyandiamid, Guanythioharnstoff, Thioharnstoff, Ammoniumrhodanid und/oder Ammoniumthiosulfat enthalten, wobei das Mischungsverhältnis der resultierenden Zweierkombinationen zwischen 0,5 : 99,5 und 99,5 : 0,5 liegt und im Falle von Kombinationen mit mehr als zwei Wirkstoffkomponenten beliebig sein kann.

2. Verwendung der Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 als Lösung, Spritzpulver, Suspensions- oder Emulsionskonzentrat allein oder gemeinsam mit festen und flüssigen amid- und/oder ammoniumhaltigen mineralischen und organischen Düngern.